

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-328151

(43)Date of publication of application : 19.11.2003

(51)Int.Cl.

C23C 26/00

C23F 11/00

(21)Application number : 2002-142684

(71)Applicant : LUCITE JAPAN KK

(22)Date of filing : 17.05.2002

(72)Inventor : MASAOKA HIROSHI

(54) METHOD OF PRODUCING CORROSION RESISTANT IRON MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of producing a highly corrosion resistant iron material which has high rust preventability without using and containing harmful chromium based compounds.

SOLUTION: A rust preventive coating composition containing (a) a compound having a phenolic hydroxy group and (b) at least one or more kinds of compounds selected from the group of silicates and the salts of silicic acid and having a siloxane bond and/or their condensations as essential components is applied to the surface of an iron material whose surface is coated with an undercoating agent essentially consisting of at least one kind of metal selected from zinc and aluminum, and hardening is caused by room temperature treatment or heating treatment, so that a corrosion resistant iron material is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

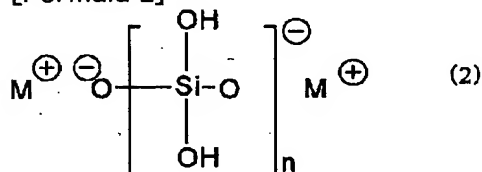
[Claim 1] The manufacture approach of the corrosion-resistant iron material which applies the rust-proofing covering constituent which uses the following (b) and (b) as an indispensable component to the iron-material front face which covered the front face by the primer which uses as a principal component at least one sort of metals chosen from zinc and aluminum, and it makes it come to harden by room temperature processing or heat-treatment.

(b) the compound and (**) which have at least one phenolic hydroxyl group in a molecule -- the compounds which have at least one or more sorts of siloxane association chosen from the group of the silicate shown by the general formula (1), and the silicates which are shown by the general formula (2), and/or those condensates [** 1]



(R is a hydrogen atom and the radical chosen from the group of a univalent hydrocarbon group among a formula, however when R is plurality, the same or m which may differ are one or more integers)

[Formula 2]



(M is the radical chosen from the group of alkali metal and ammonium among a formula, however when M is plurality, the same or n which may differ are one or more integers.)

[Claim 2] said rust-proofing covering constituent -- (**) -- the compound and (**) which have at least one phenolic hydroxyl group in a molecule -- the manufacture approach of the corrosion-resistant iron material according to claim 1 which is the rust-proofing covering constituent with which (b):(b) contains the compounds which have the siloxane frame shown by the general formula (1), or those condensates with the mixing ratio of 5:95-40:60.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of corrosion-resistant iron material. Furthermore, it is related with the manufacture approach of high corrosion resistance iron material useful as iron material that high corrosion resistance is required in construction material, a construction equipment, a vessel, a craft, a bridge, an automobile, a vehicle, etc. in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Covering; porcelain enamel by metals, such as oxygen rust-proofing processing of iron is widely performed from the former, and according to various coatings as these approaches and the cutoff; nickel of water, copper, chromium, cadmium, zinc, aluminum, and tin; inorganic covering; electrolytic protection, etc. which are represented by the chemical conversion by the chromate and phosphate are put in practical use. As a high corrosion resistance processing method in case the advanced rust-proofing engine performance is required especially, zinc or an aluminum system metal covers an iron-material front face first, and it considers as undercoat, and subsequently, it finishes by chromic-acid system chemical conversion (chromate treatment), and the method of preparing the protective layer by the coating if needed is put further in practical use. Although the processing by this chromium has very high effectiveness to rust proofing, the hexavalent chromium contained in the ingredient used for chromate treatment is harmful to the body, and since it becomes causes, such as liver incompetence, a skin ulcer, rhinitis, and asthma, it serves as a social problem in recent years.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the manufacture approach of corrosion-resistant iron material of having high rust-proofing nature, without using and containing a harmful chromium system compound.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The purpose of above-mentioned this invention applies the rust-proofing covering constituent which uses the following (b) and (b) as an indispensable component to the iron-material front face which covered the front face by the primer which uses as a principal component at least one sort of metals chosen from zinc and aluminum, and is attained by forming a hardening coat by room temperature processing or heat-treatment.

(b) the compound and (**) which have at least one phenolic hydroxyl group in a molecule -- the compounds which have at least one or more sorts of siloxane association chosen from the group of the silicate shown by the general formula (1), and the silicates which are shown by the general formula (2), and/or those condensates

[0005]

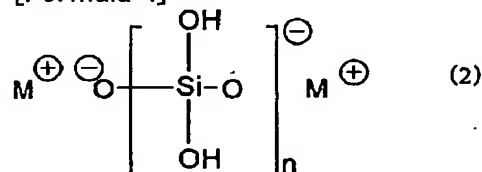
[Formula 3]



[0006] (The same, when the inside of a formula, the radical as which R was chosen from the group of a hydrogen atom and a univalent hydrocarbon group, however R are plurality, or m which may differ are one or more integers)

[0007]

[Formula 4]



[0008] (M's being the same when alkali metal, the radical chosen from the group of ammonium, however M are plurality, or n which may differ expresses one or more integers among a formula.)

[0009]

[Embodiment of the Invention] Rather than iron, the undercoat formed in the iron-material front face in this invention is a coat by the metal which uses as a principal component at least one sort of metals chosen from the big zinc and the aluminum of an ionization tendency, and this coat metal serves as a sacrificial anode, and it can bar oxidation of iron material. The undercoat by these metals can be formed by well-known approach like throats, such as spreading of hot dipping, electroplating, osmosis plating, electroless plating and thermal spraying, and the coating that contains the fines of these metals further.

[0010] As a compound which has at least one phenolic hydroxyl group in the molecule of component (b) in the rust-proofing covering constituent used for this invention A phenol, cresol, Timor, a BUROMO phenol, a naphthol, Univalent phenols represented by the ANIRINO phenol etc.; Pyrocatechin (catechol), The dihydric phenol represented by resorcinol, a hydroquinone, orcin, urushiol, bisphenol A, binaphthol, etc.; although trivalent phenols; represented by pyrogallol, phloroglucine, hydroxyhydroquinone, the trihydroxy benzoic acid, etc. is illustrated It is not limited to these.

[0011] The compound which has at least one phenolic hydroxyl group in these molecules can be used, even if independent, or even if it mixes two or more sorts. These phenols react with iron, serve as iron salt, generate a complex compound, and since they reduce the permeability of oxygen, they can inhibit the zinc in undercoat, or oxidation of aluminum. Consequently, since the performance degradation as a sacrificial anode of the above-mentioned metal in undercoat is controlled, it is thought that the high corrosion resistance over the long period of time of iron material is acquired.

[0012] A silanol group carries out dehydration condensation by desiccation, and component (b) used for this invention forms a firm protection paint film according to three-dimension bridge formation, and supports component (b) to coincidence.

[0013] The silicate shown by the formula (1) of component (**) is the oligomer usually obtained by carrying out dehydration condensation of the alkoxide of silicon. Although not restricted about the structure of an alkoxide, and especially molecular weight, the ethyl silicate obtained by the dehydration condensation of the methyl silicate obtained by the dehydration condensation of a tetramethoxy silane and a tetra-ethoxy silane is easy to receive, and its reactivity is high, and it is suitable for use of this invention.

[0014] Moreover, as silicates shown by the formula (2) of component (**), although silicic-acid amines, such as alkali-metal salts, such as a silicic-acid lithium, a sodium silicate, and a potassium silicate, methyl tripropanol ammonium silicate, and JIMECHIRUJI propanol ammonium silicate, etc. are illustrated, it is not limited to these.

[0015] Even if the compound which has siloxane association shown by these formulas (1) and the formula (2) is independent, or even if it mixes two or more sorts, it can be used. Furthermore, the compound which has siloxane association shown by these formulas (1) and the formula (2) can mix independence or two sorts or more, can perform a condensation reaction further, and can also use it as a high molecular weight object and/or a copolycondensation object.

[0016] It is not limited especially that what is necessary is for the rust-proofing engine performance demanded just to determine the compounding ratio of component (b) and component (b). however -- from the coating nature of this invention constituent, and the point of a hardening film strength -- desirable -- the weight of component (b) and component (b) -- a mixing ratio -- (b):(b) -- 5:95-40:60 -- it is 10:90-20:80 still more preferably.

[0017] The above-mentioned rust-proofing covering constituent can be applied to the iron-material front face covered with the primer which uses as a principal component at least one sort of metals chosen from zinc and aluminum by the spray, dipping, the brush, printing, etc. As desiccation thickness, although coverage is usually 5-200 micrometers, it is not limited to this. Moreover, after applying the above-mentioned rust-proofing covering constituent, it can dry at a room temperature for 2 to 10 hours, or it can be heated, and can obtain a hardening paint film more in a short time. As heating conditions, it is heating of 10 minutes - 2 hours at 100-300 degrees C, for example, a desirable hardening paint film can be obtained by heating at 150 degrees C for 30 minutes to 1 hour. The compound which has at least one phenolic hydroxyl group in the molecule which is component (b) is fixed to the obtained paint film, and the paint film excellent in corrosion resistance is formed.

[0018] In the range which does not spoil the property of this invention constituent, optimum dose combination of other additives may be carried out at the rust-proofing covering constituent of this invention. Curing catalysts, such as a metal alkoxide added as other additives in order to carry out hardening early; The alcohols added in order to adjust viscosity, Dilution solvents, such as ketones and glycols; Glass, a quartz, an aluminum hydroxide, Inorganic bulking agents, such as an alumina, a kaolin, talc, a calcium carbonate, a calcium silicate, and a

magnesium hydroxide; Acrylic resin powder, The coloring agent; metal-powder; lubricant; release agent; surfactant represented by a pigment and colors, such as organic bulking agent; carbon black, such as epoxy resin powder and polyester resin powder, red ocher, a copper phthalocyanine blue, clo-MUIERO, and a titanium dioxide; although a coupling agent etc. is illustrated It is not limited to these. The corrosion-resistant iron material furthermore manufactured by this invention can apply various coating and coating agents for the front face for protection, decoration, and the purpose to color.

[0019]

[Example] An example is raised to below and the typical example of this invention is further explained to a detail. This invention is not limited by the following examples. In addition, that it is with the "section" only expresses the "weight section" among an example.

(Preparation of the constituent for glazing) The constituent (examples 1-6, examples 1-3 of a comparison) shown in Table 1 was prepared. Each raw material shown in Table 1 was paid to the Erlenmeyer flask in the predetermined amount, and the constituent for glazing was prepared by filtering by the nylon mesh of 50 micrometers of openings after 30-minute churning mixing at a room temperature. Raw material [of front Naka] (A) - (F) is a component as shown below.

(A) Methyl silicate (MS-51 Mitsubishi Chemical, Inc.)

(B) Ammonium silicate (amine silicate QAS-25 Nissan Chemical Industries, Ltd.)

(C) Pyrocatechin (Kanto chemistry incorporated company)

(D) 3, 4, 5-trihydroxy ethyl benzoate ester (Kanto chemistry incorporated company)

(E) Methyl trimetoxysilane (Wako Pure Chem Industries)

(F) Tetra-butoxy zirconate (ORUGACHIKKUSU ZA-60 Matsumoto Chemical Industry Co., Ltd.)

(G) 99.5% ethanol (Kanto chemistry incorporated company)

[0020]

[Table 1]

| 原料 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| (A) | 45 (部) | 40 | 37 | 40 | 37 | 0 | 50 | 0 | 0 |
| (B) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 40 | 0 | 50 | 0 |
| (C) | 5 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| (D) | 0 | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| (E) | 0 | 0 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 45 |
| (F) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0.1 |
| (G) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

[0021] (Preparation of a test piece) Zinc was applied so that coating weight might serve as the washing back by the shot-blasting method and might serve as 20 g/m² by the spraying process in a 25x100x2mm steel plate front face. It pulled up to the constituent which shows this steel plate by which zinc processing was carried out in Table 1 after immersion for 10 minutes, dried to it at the room temperature for 30 minutes, it was dried in 150 more-degree C oven for 1 hour, and it considered as the test piece.

(Salt spray test) Continuation spraying of the brine was carried out 5% at one side of the prepared test piece, and the period to generating of the rust on the front face of a steel plate was observed by viewing. Each trial used three test pieces and observed time amount until generating which rusts on the front face about two of test pieces [them] is accepted from spraying initiation of brine. The result was shown in Table 2.

[0022]

[Table 2]

| 試験片 | 錆び発生時間 |
|-------|-----------|
| 実施例 1 | 1236 (時間) |
| 実施例 2 | 1445 |
| 実施例 3 | 1518 |
| 実施例 4 | 1888 |
| 実施例 5 | 2012 |
| 実施例 6 | 1760 |
| 比較例 1 | 433 |
| 比較例 2 | 312 |
| 比較例 3 | 96 |

[0023] One to example 6 test piece prepared using the rust-proofing covering constituent of this invention rusted, and, as for generating time amount, the ***** was remarkably proved as compared with the test piece of the examples 1-3 of a comparison so that clearly from the result shown in Table 2.

[0024]

[Effect of the Invention] the corrosion-resistant iron material manufactured by this invention is harmful -- high corrosion resistance is shown, without carrying out chromium compound content. Therefore, the iron material manufactured by this invention is suitable for members, such as construction material, a construction equipment, a vessel, a craft, a bridge, an automobile, and a vehicle.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-328151

(P2003-328151A)

(43) 公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード [*] (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------------------|
| C 2 3 C 26/00 | | C 2 3 C 26/00 | A 4 K 0 4 4 |
| C 2 3 F 11/00 | | C 2 3 F 11/00 | Z 4 K 0 6 2 |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2002-142684(P2002-142684)

(22) 出願日 平成14年5月17日 (2002. 5. 17)

(71) 出願人 500158937

ルーサイト・ジャパン株式会社

東京都台東区蔵前三丁目1番9号 ニキョービル

(72) 発明者 正岡 弘

茨城県行方郡玉造町芹沢920-60 日本イ

ネオズ株式会社茨城事業所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

Fターム(参考) 4K044 AA02 BA10 BA14 BA21 BB03

BC02 CA11 CA15 CA18 CA53

4K062 AA01 BB04 BB30 BC16 FA01

FA03 FA08

(54) 【発明の名称】 耐食性鉄材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 有害なクロム系化合物を使用及び含有することなく、高い防錆性を有する高耐食性鉄材の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 亜鉛及びアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の金属を主成分とする下塗剤により、表面を被覆した鉄材表面に (イ) フェノール性水酸基を有する化合物と、 (ロ) シリケート類及びケイ酸塩類の群から選ばれた少なくとも1種以上のシロキサン結合を有する化合物及び／又はそれらの縮合物、とを必須成分とする防錆被覆組成物を塗布し、室温処理または加熱処理により硬化させてなる耐食性鉄材の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛及びアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の金属を主成分とする下塗剤により、表面を被覆した鉄材表面に下記(イ)及び(ロ)を必須成分とする防錆被覆組成物を塗布し、室温処理または加熱処理により硬化させてなる耐食性鉄材の製造方法。

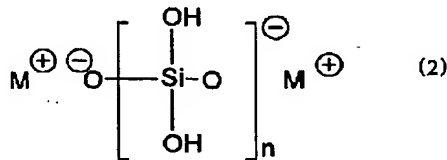
(イ) 分子中に少なくとも1つのフェノール性水酸基を有する化合物、(ロ) 一般式(1)で示されるシリケート類、及び一般式(2)で示されるケイ酸塩類の群から選ばれた少なくとも1種以上のシロキサン結合を有する化合物及び/又はそれらの縮合物

【化1】



(式中、Rは水素原子、及び1価の炭化水素基の群から選ばれた基であり、但し、Rが複数個の場合は同一又は異なっているもよい、mは1以上の整数である)

【化2】



(式中、Mはアルカリ金属、アンモニウム類の群から選ばれた基であり、但し、Mが複数個の場合は同一又は異なっているもよい、nは1以上の整数である。)

【請求項2】 前記防錆被覆組成物が、(イ) 分子中に少なくとも1つのフェノール性水酸基を有する化合物と(ロ) 一般式(1)で示されるシロキサン骨格を有する化合物又はそれらの縮合物とを、(イ):(ロ)が5:95~40:60の混合比で含有する防錆被覆組成物である、請求項1に記載の耐食性鉄材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性鉄材の製造方法に関する。更に、詳しくは建築材、建設機械、船舶、舟艇、橋梁、自動車、車輛等において高耐食性が要求される鉄材として有用な高耐食性鉄材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から鉄の防錆加工は広く行われており、これらの方法としては、各種塗料による酸素及び水の遮断；ニッケル、銅、クロム、カドミウム、亜鉛、アルミニウム、スズなどの金属による被覆；珪瑯；クロム酸塩及びリン酸塩による化成処理に代表される無機被覆；及び電気防食法等が実用化されている。なかでも、特に高度な防錆性能が要求される場合の高耐食性加工法としては、鉄材表面を先ず亜鉛またはアルミニウム系金属により被覆して下塗層とし、次いで、クロム酸系化成

処理(クロメート処理)により上塗りを行い、更に、必要に応じて塗料による保護層を設けるという方法が実用化されている。この、クロムによる処理は防錆には極めて効果が高いが、クロメート処理に使用する材料中に含有される6価クロムは人体に有害であり、肝臓不全、皮膚潰瘍、鼻炎、喘息などの原因となるため近年社会問題となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、有害なクロム系化合物を使用及び含有することなく、高い防錆性を有する耐食性鉄材の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の本発明の目的は、亜鉛及びアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の金属を主成分とする下塗剤により、表面を被覆した鉄材表面に下記(イ)及び(ロ)を必須成分とする防錆被覆組成物を塗布し、室温処理または加熱処理により硬化皮膜を形成することにより達成される。

(イ) 分子中に少なくとも1つのフェノール性水酸基を有する化合物、(ロ) 一般式(1)で示されるシリケート類、及び一般式(2)で示されるケイ酸塩類の群から選ばれた少なくとも1種以上のシロキサン結合を有する化合物及び/又はそれらの縮合物

【0005】

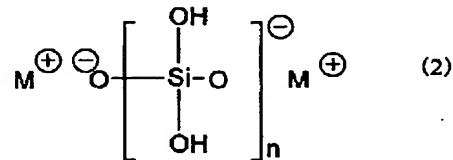
【化3】



【0006】(式中、Rは水素原子、1価の炭化水素基の群から選ばれた基、但し、Rが複数個の場合は同一又は異なっているもよい、mは1以上の整数である)

【0007】

【化4】



【0008】(式中、Mはアルカリ金属、アンモニウム類の群から選ばれた基、但し、Mが複数個の場合は同一又は異なっているもよい、nは1以上の整数を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明における鉄材表面に形成する下塗層は、鉄よりもイオン化傾向の大きな亜鉛及びアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の金属を主成分とする金属による皮膜であり、この皮膜金属が犠牲陽極となり鉄材の酸化を妨げることができる。これら金属による下塗層は溶融鍍金、電気鍍金、浸透鍍金、化学鍍金及び溶射、さらにはこれら金属の微粉を含む塗料の塗布

等のどのような公知の方法により形成することができる。

【0010】本発明に使用される防錆被覆組成物における成分(イ)の分子中に少なくとも1つのフェノール性水酸基を有する化合物としては、フェノール、クレゾール、チモール、プロモフェノール、ナフトール、アニリノフェノール等に代表される1価フェノール類；ピロカテキン(カテコール)、レゾルシン、ヒドロキノン、オルシン、ウルシオール、ビスフェノールA、ピナフトール等に代表される2価フェノール類；ピロガロール、フロログルシン、ヒドロキシヒドロキノン、トリヒドロキシ安息香酸等に代表される3価フェノール類；が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0011】これら分子中に少なくとも1つのフェノール性水酸基を有する化合物は、単独でも、または、2種以上を混合しても使用することができる。これらフェノール類は、鉄と反応して鉄塩となって錯化合物を生成し、酸素の透過性を低減するため下塗層中の亜鉛又はアルミニウムの酸化を抑止することができる。その結果、下塗層中の上記金属の犠牲陽極としての性能劣化が抑制されるために鉄材の長期にわたる高耐食性が得られるものと考えられる。

【0012】本発明に使用される成分(ロ)は、乾燥によりシラノール基が脱水縮合し、3次元架橋により強固な保護塗膜を形成し、同時に成分(イ)を担持するものである。

【0013】成分(ロ)の式(1)で示されるシリケート類は、通常、ケイ素のアルコキシドを脱水縮合することにより得られるオリゴマーである。アルコキシドの構造、分子量については特に制限されないが、テトラメトキシシランの脱水縮合により得られるメチルシリケート及びテトラエトキシシランの脱水縮合により得られるエチルシリケートは入手が容易でかつ反応性が高く、本発明の使用に好適である。

【0014】また、成分(ロ)の式(2)で示されるケイ酸塩類としては、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のアルカリ金属塩、メチルトリプロパノールアンモニウムシリケート、ジメチルジプロパノールアンモニウムシリケート等のケイ酸アミン等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0015】これら式(1)及び式(2)で示されるシロキサン結合を有する化合物は単独でも、又は2種以上を混合しても使用することができる。さらに、これら式(1)及び式(2)で示されるシロキサン結合を有する化合物は単独、又は2種以上を混合し、さらに縮合反応を行い、高分子量体及び/又は共縮合体として使用することもできる。

【0016】成分(イ)、成分(ロ)の配合比は要求される防錆性能によって決定すれば良く、特に限定されるものではない。しかしながら、本発明組成物の塗工性、

硬化皮膜強度の点から、好ましくは成分(イ)と成分(ロ)の重量混合比(イ):(ロ)が5:95~40:60、更に好ましくは、10:90~20:80である。

【0017】上記防錆被覆組成物は、スプレー、ディッピング、刷毛、印刷等により、亜鉛及びアルミニウムから選ばれた少なくとも1種の金属を主成分とする下塗剤により被覆された鉄材表面へ塗布することができる。塗布量は、乾燥膜厚として、通常5~200 μ mであるがこれに限定されない。また、上記防錆被覆組成物は塗布した後例えば室温で2~10時間乾燥するか、加熱してより短時間で硬化塗膜を得ることができる。加熱条件としては、100~300℃で10分~2時間の加熱であり、例えば、150℃で30分~1時間加熱することにより好ましい硬化塗膜を得ることができる。得られた塗膜には成分(イ)である分子中に少なくとも1つのフェノール性水酸基を有する化合物が固定され、耐食性に優れた塗膜が形成される。

【0018】本発明の防錆被覆組成物には、本発明組成物の特性を損なわない範囲において他の添加剤を適量配合して良い。他の添加剤としては、硬化を早くする目的で添加される、金属アルコキシド等の硬化触媒；粘度を調整する目的で添加されるアルコール類、ケトン類、グリコール類等の希釈溶剤；ガラス、石英、水酸化アルミニウム、アルミナ、カオリン、タルク、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、水酸化マグネシウム等の無機充填剤；アクリル樹脂粉、エポキシ樹脂粉、ポリエステル樹脂粉等の有機充填剤；カーボンブラック、ベンガラ、フタロシアニンブルー、クロームイエロー、二酸化チタン等の顔料・染料に代表される着色剤；金属粉；滑剤；離型剤；界面活性剤；カップリング剤等が例示されるが、これらに限定されるものではない。さらに本発明により製造された耐食性鉄材は、その表面を保護、加飾、着色する目的で各種塗料・コーティング剤を塗布することができる。

【0019】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明の代表的な例を更に詳細に説明する。本発明は、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中単に、「部」とあるのは「重量部」を表す。

(上塗用組成物の調製)表1に示す組成物(実施例1~6、比較例1~3)を調製した。表1に示された各原料を所定の量で三角フラスコに入れ、室温で30分攪拌混合後、目開き50 μ mのナイロンメッシュでろ過することにより上塗用組成物を調製した。表中の原料(A)~(F)は下記に示す通りの成分である。

(A)メチルシリケート(MS-51三菱化学株式会社)

(B)アンモニウムシリケート(アミンシリケート QAS-25日産化学工業株式会社)

(C)ピロカテキン(関東化学株式会社)

(D) 3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸エチルエステル
(関東化学株式会社)

* A-60 松本製薬工業株式会社

(G) 99.5%エタノール (関東化学株式会社)

(E) メチルトリメトキシシラン (和光純薬工業株式会社)

【0020】

【表1】

(F) テトラブトキシジルコネート (オルガテックスZ)

| 原料 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| (A) | 45 (部) | 40 | 37 | 40 | 37 | 0 | 50 | 0 | 0 |
| (B) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 40 | 0 | 50 | 0 |
| (C) | 5 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5 |
| (D) | 0 | 0 | 0 | 10 | 10 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| (E) | 0 | 0 | 3 | 0 | 3 | 0 | 0 | 0 | 45 |
| (F) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0.1 |
| (G) | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |

【0021】(試験片の調製) 25×100×2mmの鋼板表面をショットブラスト法により洗浄後、溶射法により、付着量が20g/m²となるように亜鉛を塗布した。この亜鉛処理された鋼板を表1に示す組成物に、10分間浸漬後引き上げ、室温で30分乾燥し、さらに150℃のオーブンで1時間乾燥させ試験片とした。

(塩水噴霧試験) 調製した試験片の片面に5%食塩水を連続噴霧し、鋼板表面の赤錆の発生までの期間を目視により観察した。各試験は3個の試験片を使用し、食塩水の噴霧開始から、その内の2つの試験片についてその表面に錆びの発生が認められるまでの時間を観察した。結果を表2に示した。

【0022】

【表2】

| 試験片 | 錆び発生時間 |
|------|-----------|
| 実施例1 | 1236 (時間) |
| 実施例2 | 1445 |
| 実施例3 | 1518 |
| 実施例4 | 1888 |
| 実施例5 | 2012 |
| 実施例6 | 1760 |
| 比較例1 | 433 |
| 比較例2 | 312 |
| 比較例3 | 96 |

【0023】表2に示した結果から明らかなように、本発明の防錆被覆組成物を使用して調製された実施例1～6試験片の錆び発生時間は、比較例1～3の試験片に比較して著しく長いことが証明された。

【0024】

【発明の効果】本発明により製造される耐食性鉄材は、有害なクロム化合物含有することなく高い耐食性を示す。従って、本発明により製造される鉄材は建築材、建設機械、船舶、舟艇、橋梁、自動車、車輛等の部材に好適である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.